

210/708
OCTROOIRAAD



NEDERLAND

7 ~~Heet~~ (1) ~~Re~~ - ~~Heet~~
Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag Nr. 7207259

Klasse 12 d 1 a 2 (23 b 7 c 1).

Int. Cl. B 01 d 21/00 // C 10 g 33/06.

Indieningsdatum: 29 mei 1972,
24 uur.

Datum van terinzagelegging: 29 november 1972.

De hierna volgende tekst is een afdruck van de beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

80784T-DH. JA-036469. T51. Chisso Engineering Co Ltd.	D15-H2. CHCC.27-05-71. *NL-7207259-Q.	H5-L2. 1 36
B01d-21/00 C10g-33/06 (29-11-72)... OIL RECOVERY - BY BREAKING OIL-IN-WATER EMULSIONS...		DETAILS One or more columns (3) connected in series may be used for the injection of the emulsion via pressure control valves (2) to give a nozzle velocity of at least 3 m/sec from one or more nozzles. The pressure in the empty space (4) at the top of the column is held at a pre-determined pressure below that of the saturation vapour pressure of the emulsion. Oil separates out and rises to the top as steam bubbles are produced and rise up the column, and the oil is withdrawn through the discharge pipe (9). The steam may be condensed to recover water, the condenser serving to produce the required low pressure.
NEW Breaking of an oil-in-water type emulsion by rapidly lowering the pressure to 300 - 152 mm Hg below the saturation vapour pressure, so that fine bubbles of steam are generated, particularly by injecting the emulsion into a column. ADVANTAGES Permits oil-in-water emulsions with droplet size < 50 μ to be broken purely by physical means, so that both the oil and water can be recovered. USES All types of mineral, animal and vegetable oil emulsions and particularly emulsions of fuel oil, etc. from refinery effluents.		EXAMPLE The column was 5000 mm high and of 50 mm i. d. The emulsion, of pH 6.5 contng. 5000 ppm light oil, was injected into it at 30 - 60 l/hr and 120°C. separated water contained 5 ppm oil.

Contd. 80784T

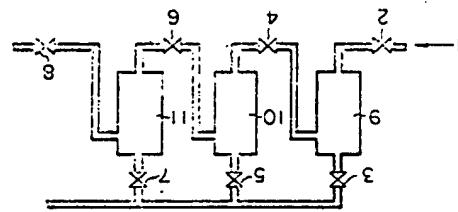
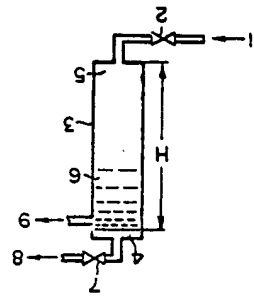
5 Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het breken van emulsies, die uit minerale oliën, zoals stookolie, lichte olie, kerosine, enzovoorts of dierlijke of plantaardige oliën en water bestaan, door zich in de emulsie autogeen stoombellen te laten ontwikkelen.

10 Er staat een aantal methoden ter beschikking voor het breken van emulsies van het olie-in-water-type, die in het algemeen in twee typen methoden kunnen worden onderverdeeld, dat wil zeggen fysische en chemische methoden.

Van de methoden voor het fysisch breken van emulsies is in het algemeen gebruik gemaakt van een scheidingsmethode door opromen

7207259

1-FR208



Aanvrager: Chisso Engineering Co., Ltd., te TOKIO

Gemachtigde: Nederlandsch Octrooibureau (Dr. J. G. Frielink c.s.),
Johan de Wittlaan 15, 's-Gravenhage.

Ingeroepen recht van voorrang: 27 mei 1971 (No. 36469/1971) (Japan)

Korte aanduiding: Werkwijze voor het breken van een emulsie van het olie-in-water-type.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het breken van emulsies, die als afval bij aardolieraffinaderijen, andere chemische fabrieken, enzovoort optreden en uit olie en water bestaan. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het breken van emulsies, die uit minerale oliën, zoals stookolie, lichte olie, kerosine, enzovoorts of dierlijke of plantaardige oliën en water bestaan, door zich in de emulsie autogeen stoombellen te laten ontwikkelen.

Er staat een aantal methoden ter beschikking voor het breken van emulsies van het olie-in-water-type, die in het algemeen in twee typen methoden kunnen worden onderverdeeld, dat wil zeggen fysische en chemische methoden.

Van de methoden voor het fysisch breken van emulsies is in het algemeen gebruik gemaakt van een scheidingsmethode door opromen

waarbij in water opgeloste lucht onder druk wordt gebruikt, een scheidingsmethode, waarbij een contact tussen evenwijdige platen wordt toegepast dat wil zeggen een methode, waarbij de emulsie wordt gebroken door deze te laten vloeien langs de platen, die in water zijn aangebracht, een scheidingsmethode, waarbij een filter van glasvezels, keramisch materiaal, en dergelijke wordt toegepast, enzovoort.

Deze methoden voor het breken van emulsies bezitten het voordeel, dat de scheiding in olie en water na het breken van de emulsie gemakkelijker is en een winning van de olie en regenerering van het water gemakkelijker kan worden uitgevoerd. Bij deze methoden is echter de deeltjesgrootte, waarbij de emulsie kan worden gebroken, beperkt. Zo worden deze methoden in het algemeen toegepast voor het breken van emulsies met een deeltjesgrootte van meer dan 50μ .

Voor het breken van emulsies met deeltjesgrootten van minder dan 10μ zijn daarentegen in hoofdzaak chemische methoden toegepast. Tot dergelijke chemische methoden behoren een scheiding door uitzouten, een scheiding met een coagulatiemiddel, een extractie met een organisch oplosmiddel, enzovoort maar dergelijke methode gaan gepaard met verschillende nadelen, omdat bij deze methoden chemicaliën worden gebruikt. Zo is bijvoorbeeld bij de scheiding door uitzouten een regenerering van het water moeilijk en wordt een grote hoeveelheid zouten verbruikt. De scheiding met behulp van een coagulatiemiddel veroorzaakt problemen bij de behandeling van het verkregen slib. De chemische methoden zijn dus ongeschikt voor de behandeling van een grote hoeveelheid emulsie.

De uitvinding heeft nu ten doel een nieuwe werkwijze te verschaffen voor het breken van emulsies, waarvan men tot nog toe van mening was dat deze moeilijk onder toepassing van fysische methoden kunnen worden gebroken, dat wil zeggen emulsies met deeltjesgrootten van minder dan 10μ zonder daarbij van chemische methoden gebruik te maken. Verder heeft de uitvinding ten doel een technisch uitvoerbare werkwijze te verschaffen voor het breken van emulsies in grote hoeveelheden, welke werkwijze op economische wijze en met een goede opbrengst kan worden uitgevoerd. Verdere doelstellingen zullen duidelijk worden uit de volgende beschrijving van de uitvinding.

Volgens de uitvinding wordt nu een werkwijze verschaft voor het

breken van olie-in-water-emulsies in olie en water, waarbij de verzadigde dampdruk van een olie-in-water-emulsie snel wordt verlaagd tot een druk, die 300 tot 152.000 mm Hg lager is dan de verzadigde dampdruk, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen worden.

De uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd door een olie-in-water-emulsie via tenminste één mondstuk te ejecteren in een kolom, die onder een druk van 300 tot 152.000 mm Hg, bij voorkeur 500 tot 76.000 mm Hg beneden de verzadigde dampdruk van de emulsie wordt gehouden, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen.

In dit geval bedraagt de inwendige diameter van het mondstuk op geschikte wijze 0,1 tot 10 mm en bij voorkeur 0,5 tot 3 mm. Indien de inwendige diameter minder dan 0,1 mm bedraagt is de bellenontwikkeling klein, terwijl indien de diameter meer dan 10 mm bedraagt, de afmeting van de bellen te groot wordt, waardoor de uitvinding niet op volkomen effectieve wijze kan worden uitgevoerd. De ejectiesnelheid van de emulsie uit het mondstuk bedraagt op geschikte wijze tenminste 3 m/sec en bij voorkeur 5 tot 30 m/sec. Indien de snelheid minder dan 3 m/sec bedraagt, is de bellenontwikkeling niet voldoende. De uitvinding kan ook worden uitgevoerd door een olie-in-water-emulsie in een autoclaaf te brengen en de emulsie op zodanige wijze te verhitten, dat de verzadigde dampdruk van de op deze wijze verhitte emulsie 300 tot 152.000 mm Hg hoger is dan de atmosferische druk, waarna men de stoom in de autoclaaf snel in de atmosfeer laat ontsnappen, waarbij door zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen, waarna de autoclaaf wordt gesloten en het verhitten, ontspannen en sluiten worden herhaald.

Verder kan de uitvinding worden uitgevoerd door een olie-in-water-emulsie in een autoclaaf te brengen, de emulsie te verhitten en de stoom in de autoclaaf aan te atmosfeer te laten ontsnappen onder een verminderde druk, die 300 tot 152.00 mm Hg lager is dan de verzadigde dampdruk van de emulsie, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare kleine stoombellen vormen, waarna men de autoclaaf sluit en het verhitten, ontspannen en sluiten herhaalt.

Het breken van een emulsie kan daarentegen niet gemakkelijk

7207259

worden uitgevoerd door eenvoudige oververhitte stoom in de emulsie te plaatsen of de emulsie eenvoudig te verhitten, zoals dit bij gebruikelijke methoden het geval is.

5 Voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen inrichtingen worden gebruikt, zoals weergegeven zijn in fig. 1, 2, 3, 4 en 5. In fig. 1 geeft het verwijzingscijfer 1 de toevoer van emulsie aan, terwijl het verwijzingscijfer 2 een drukregelklep aangeeft, die gebruikt kan worden voor het regelen van de druk van de emulsie, die een kolom 3 binnentreedt. De lege ruimte 4 in de kolom 3 wordt onder 10 een druk gehouden, die 300 tot 152.000 mm Hg lager is dan de verzadigde stoomdruk van de emulsie, die via de klep 2 in de kolom binnentreedt. De lege ruimte kan ook op een gewenste druk worden gehouden door hiermee een condensor te verbinden, zoals aangegeven in fig. 5. Zodra de emulsie via de toevoer 1 en de klep 2 in de kolom is binnengetreden, ontwikkelen zich in het onderste gedeelte 5 van de kolom 15 ontelbare fijne bellen en wordt de emulsie gebroken, terwijl deze naar het bovenste gedeelte 6 van de kolom naar boven stijgt. Olie druppels, die zich bij het breken van de emulsie ontwikkelen, vloeien uit de kolom via een vloeistofafvoer 9. Om de druk in de lege ruimte 4 in de 20 kolom op een constante waarde te houden wordt de damp uit de kolom afgevoerd via een drukregelklep 7 en een afvoer 8. Om de bellen, die voor het breken van de emulsie noodzakelijk zijn in een zo groot mogelijke hoeveelheid in de emulsie te verkrijgen, kan de hoogte H van de kolom worden opgevoerd. Indien de hoogte H, zoals weergegeven in fig. 1, 25 groter wordt gekozen en de som van de druk in de lege ruimte 4 en de waterkolom, die overeenkomt met de hoogte H 300 tot 152.000 mm Hg kleiner wordt gemaakt dan de verzadigde dampdruk bij de regelklep 2, wordt in het gedeelte iets boven de onderzijde 5 van de kolom een groot aantal bellen ontwikkeld, die langzaam langs de hoogte H van de kolom 30 opstijgen, waardoor de verblijftijd van de fijne bellen langer wordt. Dit betekent, dat een groot aantal bellen in de emulsie aanwezig is en de emulsie op effectieve wijze kan worden gebroken.

Fig. 2 toont een inrichting waarin drie van de inrichtingen voor het breken van de emulsies, zoals weergegeven in fig. 1, in serie met 35 elkaar zijn verbonden.

Fig. 3 toont een inrichting voor het breken van een emulsie, die 35

op een hoge temperatuur en onder een hoge druk verkeert, of een inrichting voor het breken van een emulsie door deze op een hoge temperatuur en onder een hoge druk te brengen. In dit geval wordt het breken van de emulsie uitgevoerd gelijktijdig met het winnen van de energie, die in de emulsie aanwezig is, met behulp van een energiewinningspomp.

In fig. 3 geeft het verwijzingscijfer 1 een toevoer van emulsie aan, het verwijzingscijfer 2 een energiewinningspomp, het verwijzingscijfer 3 een kolom voor het breken van de emulsie en het verwijzingscijfer 6 een toevoer van de vloeistof, waarvan de druk met behulp van de energiewinningspomp wordt verhoogd. De fig. 4 en 5 zullen in de onderstaande voorbeelden nader worden beschreven.

De uitvinding is bijzonder doeltreffend voor het breken van emulsies van verwarmd water, in het bijzonder heet water. Het breken van een emulsie van warm water op een temperatuur van 50 tot 70°C kan worden uitgevoerd door de emulsie in een atmosfeer onder druk of onder verminderde druk te brengen om stoom uit de emulsie te ontwikkelen. Zelfs in het geval van een emulsie op kamertemperatuur, zoals een smeermiddelolieemulsie, die uit een compressor wordt verkregen, een snijolie-emulsie, enzovoort, kan het breken op zeer economische wijze worden uitgevoerd door gelijktijdig een warmteuitwisselaar, energiewinningspomp, enzovoort te gebruiken.

De uitvinding wordt nader beschreven aan de hand van de volgende voorbeelden, die alleen ter toelichting dienen en geen beperking inhouden.

De in de voorbeelden vermelde "doorzichtigheid" geeft een hoogte van een waterlaag (in mm) aan, waarbij een Nr. 5 type, dat met de bodem van een doorzichtigheidsmeter is verbonden, duidelijk zichtbaar begint te worden.

Voorbeeld I.

Een emulsie van licht olie in water met een oliegehalte van 5000 dpm, een pH van 6,5 en een doorzichtigheid van 5 mm wordt gebroken onder toepassing van de in fig. 1 weergegeven inrichting.

Als kolom 3, zoals weergegeven in fig. 1, wordt een stalen kolom gebruikt met een inwendige diameter van 50 mm en een hoogte van 5000 mm. Het breken van de emulsie zal nu nader worden beschreven aan de hand van fig. 1. De klep 7 wordt geopend om het inwendige van de kolom onder

7207259

atmosferische druk te brengen. De bovenvermelde emulsie wordt dan op een temperatuur van 120°C via de toevoer 1 en de klep 2 in de kolom 3 geëjecteerd met een snelheid van 30 tot 60 l/uur. De emulsie wordt in de kolom gebroken en gescheiden in water en olie, die men via een vloeistofafvoer 9 laat weglopen, met behulp van een warmteuitwisselaar tot kamertemperatuur afkoelt en terugwint.

Met betrekking tot de kwaliteit van het water kan worden opgemerkt dat ^{het} na het breken van de emulsie verkregen water een oliegehalte van 5 dpm, een pH van 6,8 en een doorzichtigheid van 1000 mm of meer bezit en zeer helder is.

Vergelijkend voorbeeld.

In plaats van de emulsie bij een temperatuur van 120°C in de kolom te ejecteren, zoals beschreven aan de hand van fig. 1, wordt de emulsie eerst in de kolom gebracht, waarna gedurende 20 minuten stoom op een temperatuur van 120°C in de emulsie wordt geblazen met een snelheid van 5 l/min. Het verkregen water bezit een oliegehalte van 1000 dpm en een doorzichtigheid van 10 mm. De emulsie is vrijwel niet gebroken.

Voorbeeld II

Men brengt 700 ml van een emulsie van stookolie in water met een oliegehalte van 5000 dpm, een pH van 6,5 en een doorzichtigheid van 5 mm in een autoclaaf met een capaciteit van 1 l, die men daarna afsluit. De autoclaaf wordt dan met behulp van een oliebad verhit. Wanneer de temperatuur in de autoclaaf tot 110°C is verhoogd, opent men de stoomafvoerklep 7 gedurende 5 min. om de stoom in de autoclaaf af te voeren in de atmosfeer. De stoomafvoerklep wordt dan weer gesloten, waarna de autoclaaf opnieuw met behulp van het oliebad wordt verhit. Wanneer de temperatuur in de autoclaaf weer tot 110°C is verhoogd, laat men de stoom weer ontsnappen, zoals bovenstaand beschreven. Nadat de bovenbeschreven behandeling van het verhitten van de emulsie en het verwijderen van stoom vijf malen zijn herhaald om de emulsie te breken, bezit het verkregen water de volgende kwaliteit: oliegehalte van 5 dpm of minder; pH van 6,8 en doorzichtigheid van 50 mm of meer.

Voorbeeld III

Aan de hand van dit voorbeeld wordt het breken van een emulsie

beschreven door warm water op een temperatuur van 70°C in een atmosfeer onder verminderde druk te brengen.

Zoals weergegeven in fig. 4 worden twee autoclaven met een capaciteit van 1 l met elkaar verbonden via een leiding, waarin een afsluiter is opgenomen. In één van de autoclaven (1) brengt men 700 ml van een emulsie van kerosine in water met een oliegehalte van 5000 dpm, een pH van 6,5 en een doorzichtigheid van 5 mm, waarna men deze emulsie met behulp van een oliebad 3 op een temperatuur van ongeveer 70°C verwarmt. De afsluiters 4 en 5 zijn gesloten, terwijl de afsluiter 6 open is en de toevoer verbonden wordt met een vacuumpomp 7, waarmee in de andere autoclaaf 2 een verminderde druk van 10 mm Hg wordt getrokken. Wanneer de temperatuur in de autoclaaf 1 tot 70°C is verhoogd en in de autoclaaf 2 een druk van 10 mm Hg^{is} bereikt, wordt de afsluiter 6 gesloten en de afsluiter 4 geopend. Nadat men de autoclaven gedurende 10 minuten heeft laten staan in de toestand, waarbij de afsluiter 4 geopend en de afsluiters 5 en 6 gesloten zijn, wordt de afsluiter 4 gesloten en de afsluiter 6 geopend. De bovenbeschreven behandeling, dat wil zeggen (1) het verhogen van de temperatuur in de autoclaaf 1 tot 70°C, (2) het verlagen van de druk in de autoclaaf 2 tot 10 mm Hg, (3) het openen van de afsluiter 4 en (4) het verminderen van de druk in de autoclaaf 1 worden vijf malen herhaald om de emulsie te breken. Na het breken van de emulsie bezit het verkregen water de volgende kwaliteit: oliegehalte van 5 dpm of minder, pH van 6,8 en doorzichtigheid van 500 mm of meer.

Voorbeeld IV

Een emulsie van lichte olie in water met een oliegehalte van 5000 dpm, een pH van 6,5 en een doorzichtigheid van 5 mm wordt gebroken onder toepassing van een inrichting, zoals weergegeven in fig.5.

De inrichting bestaat uit een stalen kolom 1 met een inwendige diameter van 50 mm en een hoogte van 3000 mm, een mondstuk 2, een vloeistofafvoer 3 en een condensor 4, die met de kolom is verbonden. Het mondstuk 2 bezit twee openingen met een diameter van 1 mm. De druk in de kolom kan worden gevarieerd van een verminderde druk tot een verhoogde druk met behulp van een drukregelinrichting 6. De druk wordt met behulp van de inrichting 6 meer in het bijzonder geregeld via een stromingsregelklep 7 en vacuumpomp 10, die met een verbindings-

7207259

leiding 5 is verbonden. (In fig. 5 geven de gebroken lijnen een elektrische schakeling of drukregelbuizen aan). De druk in de kolom 1 wordt op 760 mm Hg ingesteld door de hoeveelheid water, die de condensor 4 binnentreedt, te regelen met behulp van de stromingsregelklep 7.

5 Het koelmedium, zoals water, dat door de condensor 4 wordt geleid, treedt de condensor binnen via een toevoer 8 en de stromingsregelklep 7 en wordt via afvoer 9 afgevoerd. De bovenvermelde emulsie wordt via de openingen in het mondstuk 2 geëjecteerd in de kolom 1, waarin de inwendige druk op de bovenbeschreven wijze is ingesteld. Er vormen
10 zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne bellen, waardoor de emulsie onder vorming van druppels wordt gebroken. De op deze wijze gevormde druppels stijgen door de kolom naar boven tezamen met het bij het breken van de emulsie gevormde water en worden via een vloeistofafvoer 3 afgevoerd.

15 Het water, dat na het breken van de emulsie wordt verkregen, bezit de volgende kwaliteit: oliegehalte van 5 dpm, pH van 6,5 en doorzichtigheid van 1000 mm.

elek-
1
conden-
klep 7.
id,
elklep
dt via
n de
men
emul-
gevorm-
j het
afvoer
n,
en door-

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het breken van een emulsie van het olie-in-water-type in olie en water, met het kenmerk, dat men de verzadigde dampdruk van een olie-in-water-emulsie snel verlaagt tot een druk, die 300 tot 152.000 mm Hg lager is dan de verzadigde dampdruk, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een olie-in-water-emulsie via tenminste een mondstuk ejecteert in een kolom, die onder een druk van 300 tot 152.000 mm Hg beneden de verzadigde dampdruk van de emulsie wordt gehouden, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de emulsie uit het mondstuk ejecteert met een snelheid van tenminste 3 m/sec.

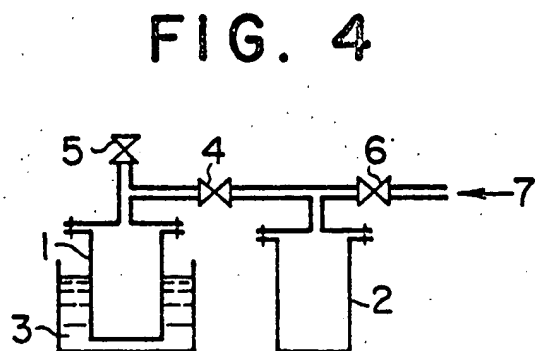
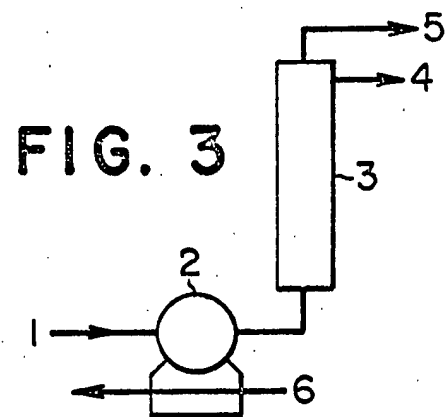
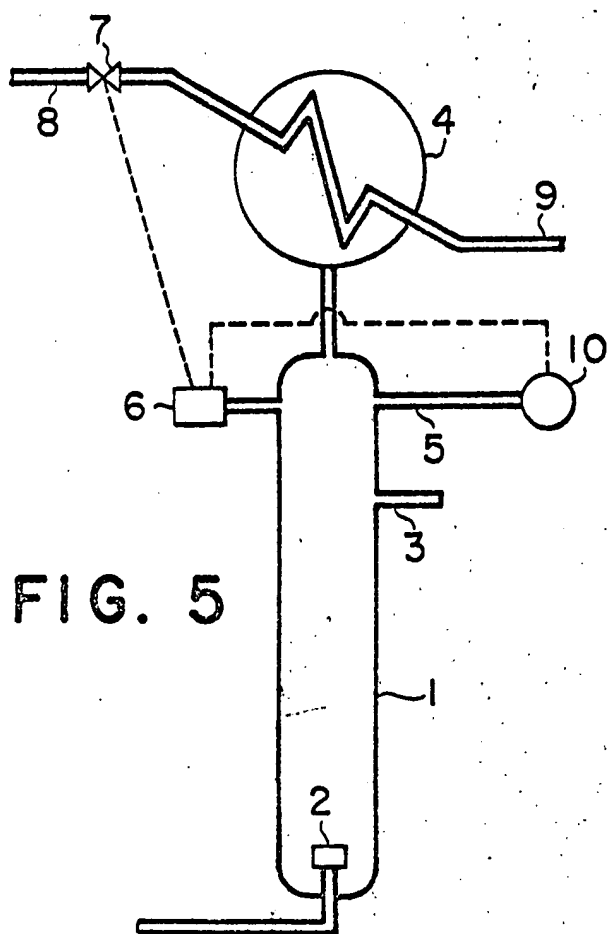
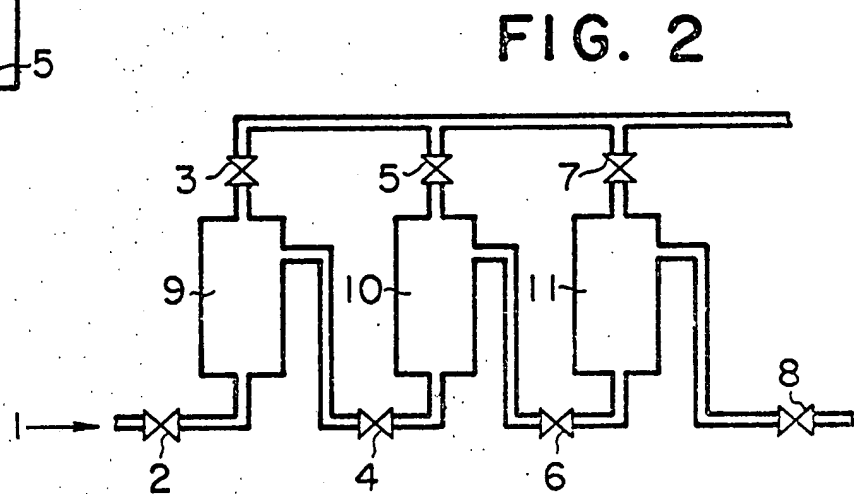
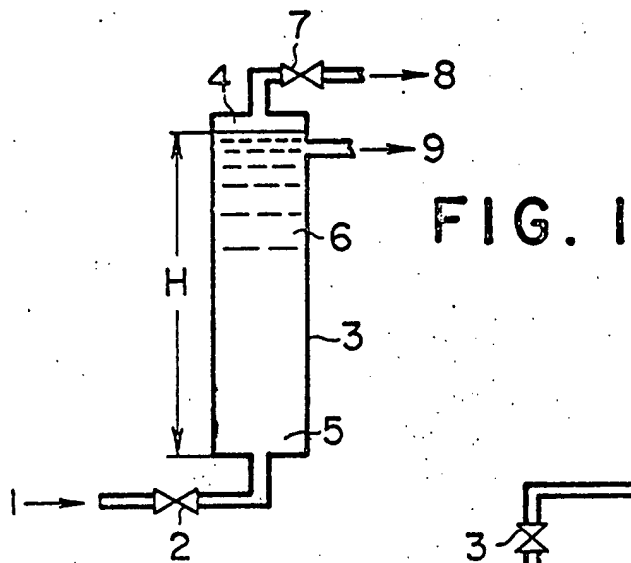
4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat men de druk in de kolom regelt door koeling met behulp van een condensor, die met de kolom is verbonden.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een olie-in-water-emulsie in een autoclaaf brengt, en de emulsie op zodanige wijze verhit, dat de verzadigde dampdruk van de verhitte emulsie 300 tot 152.000 mm Hg hoger is dan de atmosferische druk en men de stoom in de autoclaaf snel in de atmosfeer laat ontsnappen, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen, waarna men de autoclaaf afsluit en het verhitten, ontspannen en sluiten herhaalt.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een olie-in-water-emulsie in een autoclaaf brengt, de emulsie verhit en de stoom in de autoclaaf snel laat ontsnappen in een atmosfeer onder een verminderde druk, die 300 tot 152.000 mm Hg lager is dan de verzadigde druk van de emulsie, waardoor zich in de emulsie autogeen ontelbare fijne stoombellen vormen, waarna men de autoclaaf sluit en het verhitten, ontspannen en sluiten herhaalt.

=====

7207000



7207259